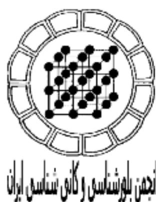
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و هفتم، شمارهٔ اول، بهار ۹۸، از صفحهٔ ۲۲۱ تا ۲۳۰



بررسی ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آلاییده با کروم تهیه شده به روش سل ژل در دماهای بازپخت متفاوت

محبوبه یگانه*[۱]، فاطمه بدیعیان باغسیاهی[۱]، ملیحه موسوی[۲]

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه کوثر بجنورد، بجنورد، ایران

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بجنورد، بجنورد، ایران

(دریافت مقاله: ۹۷/۲/۱، نسخه نهایی: ۹۷/۵/۱۰)

چکیده: گسترش پاسخ نوری فوتوکاتالیزورهای بر پایه دی‌اکسید تیتانیوم به ناحیه مرئی با بهره بالا در تمام گستره جذبی طیف الکترومغناطیسی نور، یکی از اهداف پژوهشی سال‌های اخیر است. در این پژوهش به منظور افزایش جذب نوری نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به روش سل-ژل سنتز و با کروم آلاییده شده و در دماهای مختلف ۴۰۰، ۶۰۰ و ^{o}C ۸۰۰ بازپخت شدند. با افزایش دمای بازپخت از ۴۰۰ به ^{o}C ۸۰۰ همراه با تغییر فاز نمونه‌ها از آناتاز به روتیل، اندازه ذرات نیز افزایش یافت. در اغلب پژوهش‌ها از فاز آناتاز برای بررسی فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری استفاده می‌شود و به عنوان فاز مطلوب دی اکسید تیتانیوم برای کاربردهای فوتوکاتالیزوری معرفی شده است، در حالی که با توجه به افزایش جذب نوری که در طیف بازتاب پخشی فاز روتیل در این پژوهش دیده شد و با توجه به ویژگی‌های ساختاری روتیل، این فاز دی‌اکسید تیتانیوم نیز می‌تواند به عنوان گزینه مناسبی برای کاربردهای فوتوکاتالیزوری پیشنهاد شود.

واژه‌های کلیدی: *دی‌اکسید تیتانیوم آلاییده به کروم؛ پراش پرتو X؛ میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی؛ طیف سنجی بازتاب پخشی.*

مقدمه

نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن در کاربردهای فوتوکاتالیزوری، نورتابی، نانو حسگرها، سلول‌های خورشیدی و غیره، مورد علاقه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته‌اند [۱-۳].

مشاهده رفتار مغناطیسی دی‌اکسید تیتانیوم آلاییده به فلزات واسطه با دمای کوری بالاتر از دمای اتاق، پژوهشگران را به سمت بررسی‌های بیشتر نظری و آزمایشگاهی فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری و ویژگی‌های الکترونی دی‌اکسید تیتانیوم آلایش شده با فلزات واسط سوق داده است [۴].

دی‌اکسید تیتانیوم به طور طبیعی در سه ساختار آناتاز، روتیل و بروکایت وجود دارد [۵]. به دلیل معایبی چون عدم فعالیت فوتوکاتالیزوری در برابر نور مرئی که از گاف نواری پهن آن ریشه می‌گیرد و همچنین بازترکیب سریع الکترون-حفره‌های نوری، کاربردهای دی‌اکسید تیتانیوم در اهداف فوتوکاتالیزوری محدود شده است [۶]. بنابراین یکی از مهم‌ترین اهداف پژوهشی در زمینه فوتوکاتالیزورهای برپایه دی‌اکسید تیتانیوم، گسترش پاسخ نوری آن به ناحیه مرئی با بهره بالا در تمام گستره جذبی نور است. در دهه گذشته بسیاری از گروه‌های پژوهشی دی‌اکسید تیتانیوم آلاییده به آنیون‌هایی چون N, S, F و P که به روش‌های مختلف سنتز شده‌اند، را بررسی کرده اند. نتایج این پژوهش‌ها بیانگر افزایش جذب در ناحیه مرئی و فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری در ناحیه مرئی و فرابنفش بوده است. پدیده خوردگی نوری که در دی‌اکسید تیتانیوم آلاییده به آنیون‌ها روی می‌دهد، موضوعی است که مانع از کاربرد این مواد در فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۵۵۵۷۳۲۹۰، پست الکترونیکی: mahboubeh.yeganeh@yahoo.co.uk

[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.221]

می‌شود. در حالیکه پدیده خوردگی در مورد دی‌اکسید تیتانیوم آلایش شده کاتیونی نمود نمی‌یابد [۷]. بنابراین آلایش کاتیونی با فلزات واسط موضوعی بسیار ارزشمند برای بررسی و پژوهش است. نتایج ناهمخوان بسیاری که تا کنون منتشر شده است، نیاز بیشتر برای بررسی در این زمینه را نشان می‌دهد.

کروم یکی از عناصر واسط است که می‌تواند عملکرد دی‌اکسید تیتانیوم در کاربردهای مختلف فوتوکاتالیزوری را بهبود بخشد. به منظور بهینه سازی اکسید تیتانیوم، مطلوب است که کروم در شبکه اکسید تیتانیوم جایگزین گردد.

ویژگی‌های فیزیکی اکسید تیتانیوم علاوه بر آلاییدگی آن، وابستگی شدیدی به اندازه ذرات دارد که به نوبه خود متأثر از روش سنتز است. در این پژوهش از روش سل-ژل برای تهیه نانوذرات دی اکسید تیتانیوم استفاده شده است. در این روش، هنگام تهیه محلول‌ها، ناخالصی در سطح ملکولی وارد فرآیند سنتز می‌شود و نمونه‌ها به طور یکنواخت آلاییده می‌شوند. اندازه ذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) و همچنین با استفاده از پراش پرتو X بررسی شدند. پهن‌شدگی قله پراش به دلیل انحراف از بلورینگی کامل، ناشی شده و با توجه به اینکه بلورک‌ها محدود به اندازه معین هستند و بر خلاف بلور کامل در تمام جهات به طور بی‌نهایت گسترش نیافته‌اند، ایجاد می‌شوند [۸]. با بررسی پهنای قله پراش می‌توان علاوه بر اندازه بلورک‌ها اطلاعاتی در مورد کرنش شبکه نیز به دست آورد.

در این پژوهش، علاوه بر ویژگی‌های ساختاری و اپتیکی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم آلاییده با ۱ و ۵٪ کروم، اثر بازپخت در دماهای مختلف ۴۰۰، ۶۰۰ و ^{o}C ۸۰۰ نیز بررسی شد. با افزایش دمای بازپخت، گذار آناتاز به روتیل روی می‌دهد. فاز روتیل کمتر برای فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری بررسی شده است. بنابراین در این کار، ویژگی‌های فیزیکی فازهای آناتاز و روتیل بررسی و مقایسه می‌شوند. همچنین با استفاده از نتایج طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی بازتاب پخشی (DRS)، ورود یون‌های کروم به داخل شبکه TiO_2 بررسی شد.

روش بررسی

نانوذرات TiO_2 آلاییده با کروم توسط روش سل-ژل در نسبت‌های مولی Cr/Ti مختلف ۱ و ۵٪ سنتز شدند. سل اولیه از کلرید کروم (III)، تتراایزوپروپیل ارتوتیتانات ($C_{12}H_{28}O_4Ti$)، اتانول، اسید سیترات و استیل استن ($C_5H_8O_2$) تهیه شد. مخلوط نخست در دمای ^{o}C ۴۰ هم‌زده و حل شد و سپس در دمای $۱۲۰^{o}C$ به مدت ۶ ساعت تقطیر شد. سل به دست آمده در دمای ^{o}C ۸۰ به مدت ۱۴ ساعت در حمام باز، به آرامی گرمادهی شد تا ژل قهوه‌ای رنگی تشکیل شد. سپس این ژل به طور کامل با گرمادهی مستقیم روی صفحه داغ $۱۵۰^{o}C$ برای مدت ۱ ساعت خشک شد تا ترکیبات آبی ـ الکلی از محیط خارج شوند و فقط ترکیبات کربن دار-آلی باقی بمانند. فراورده نهایی ژل متخلخل سیاه- قهوه‌ای است با نام آئروژل که خرد و سپس در دماهای ۴۰۰ ، ۶۰۰ و $۸۰۰^{o}C$ به مدت ۱ ساعت در کوره (در مجاورت هوا) بازپخت شد.

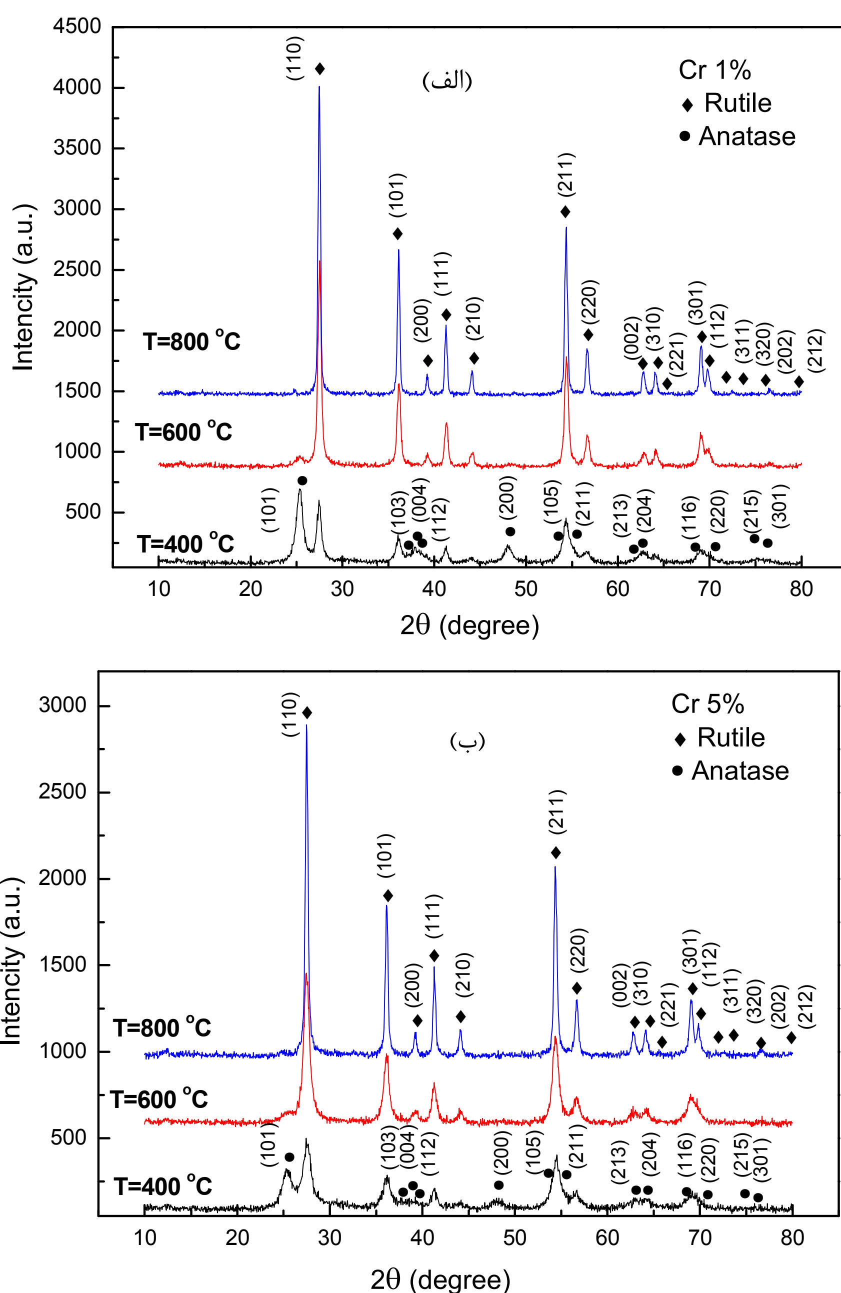
ساختار بلوری پودرهای آماده شده توسط پراش پرتوی X با دستگاه D8 advance Bruker با پرتو$CuK\alpha$۱ با طول موج ۰٫۱۵۴۰۱۵۶ nm بررسی شد. داده‌های الگوی پراش با استفاده از نرم افزار شبیه‌سازی CELREF تحلیل شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی و الگوی پراش الکترونی نمونه‌ها توسط یک میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی تفنگ گسیل میدانی (FEG TEM) مدل ۲۱۰۰ که در ۲۰۰kV کار می‌کند، ثبت شد. طیف‌سنجی بازتاب پخشی نیز با دستگاه Avantes مدل Avaspec-2048-TEC انجام شد.

بحث و بررسی

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های با ناخالصی ۱ و ۵٪ کروم که در دماهای ۴۰۰، ۶۰۰ و $۸۰۰^{o}C$ بازپخت شده‌اند در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. نمونه‌های باز پخت شده در دمای $۴۰۰^{o}C$ هم فاز آناتاز و هم روتیل را با غلبه فاز آناتاز به ویژه در نمونه ۱٪ کروم نشان می‌دهند. با افزایش دمای باز پخت به $۶۰۰^{o}C$ افزایش می‌یابد، فاز روتیل به آناتاز غالب می‌شود. بالاخره در دمای بازپخت $۸۰۰^{o}C$ فاز آناتاز ناپدید می‌شود.

نمونه‌ها هیچ قله پراش کروم‌دار یا ترکیبات کروم را نشان نمی‌دهد که بیانگر تشکیل محلول جامد کروم- تیتانیوم است که در آن یون‌های کروم در شبکه بلوری دی‌اکسید تیتانیوم مشارکت دارند و به دلیل شعاع یونی مشابه کروم با تیتانیوم، جایگزین آن می‌شوند. جدول ۱ فاز و ثابت‌های شبکه در نمونه‌های مختلف آلایش شده با کروم و دماهای بازپخت مختلف را نشان می‌دهد. مقادیر ثابت شبکه در اثر ورود یون‌های کروم به شبکه دی‌اکسید تیتانیوم افزایش می‌یابند که با توجه بزرگتر بودن جزئی شعاع یونی Cr^{3+} در مقایسه با شعاع یونی Ti^{4+} توضیح داده می‌شود.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.221]



شکل ۱ طیف پراش پرتو X نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم با ناخالصی الف) ۱٪ و ب) ۵٪ کروم.

جدول ۱ ویژگی‌های ساختاری و فازی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آلاییده به ۱ و ۵٪ کروم و بازپخت شده در دماهای ۴۰۰، ۶۰۰ و ۸۰۰°C.

نسبت مولی (Cr/Ti)%	دمای بازپخت (°C)	ساختار بلوری	a (Å)	b (Å)	c (Å)
۱	۴۰۰	آناتاز	۳٫۷۸۲	۳٫۷۸۲	۹٫۴۸۹
		روتیل	۴٫۵۷۵	۴٫۵۷۵	۲٫۹۵۷
۱	۶۰۰	روتیل	۴٫۵۹۱	۴٫۵۹۱	۲٫۹۵۸
۱	۸۰۰	روتیل	۴٫۵۹۲	۴٫۵۹۲	۲٫۹۶۰
۵	۴۰۰	آناتاز	۳٫۷۹۹	۳٫۷۹۹	۹٫۶۷۶
		روتیل	۴٫۵۸۹	۴٫۵۸۹	۲٫۹۴۳
۵	۶۰۰	روتیل	۴٫۵۸۳	۴٫۵۸۳	۲٫۹۵۸
۵	۸۰۰	روتیل	۴٫۵۹۹	۴٫۵۹۹	۲٫۹۶۱

[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.221]

اندازه میانگین نانو ذرات سنتز شده توسط رابطه شرر محاسبه می‌شود:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_D cos\theta} \qquad (1)$$

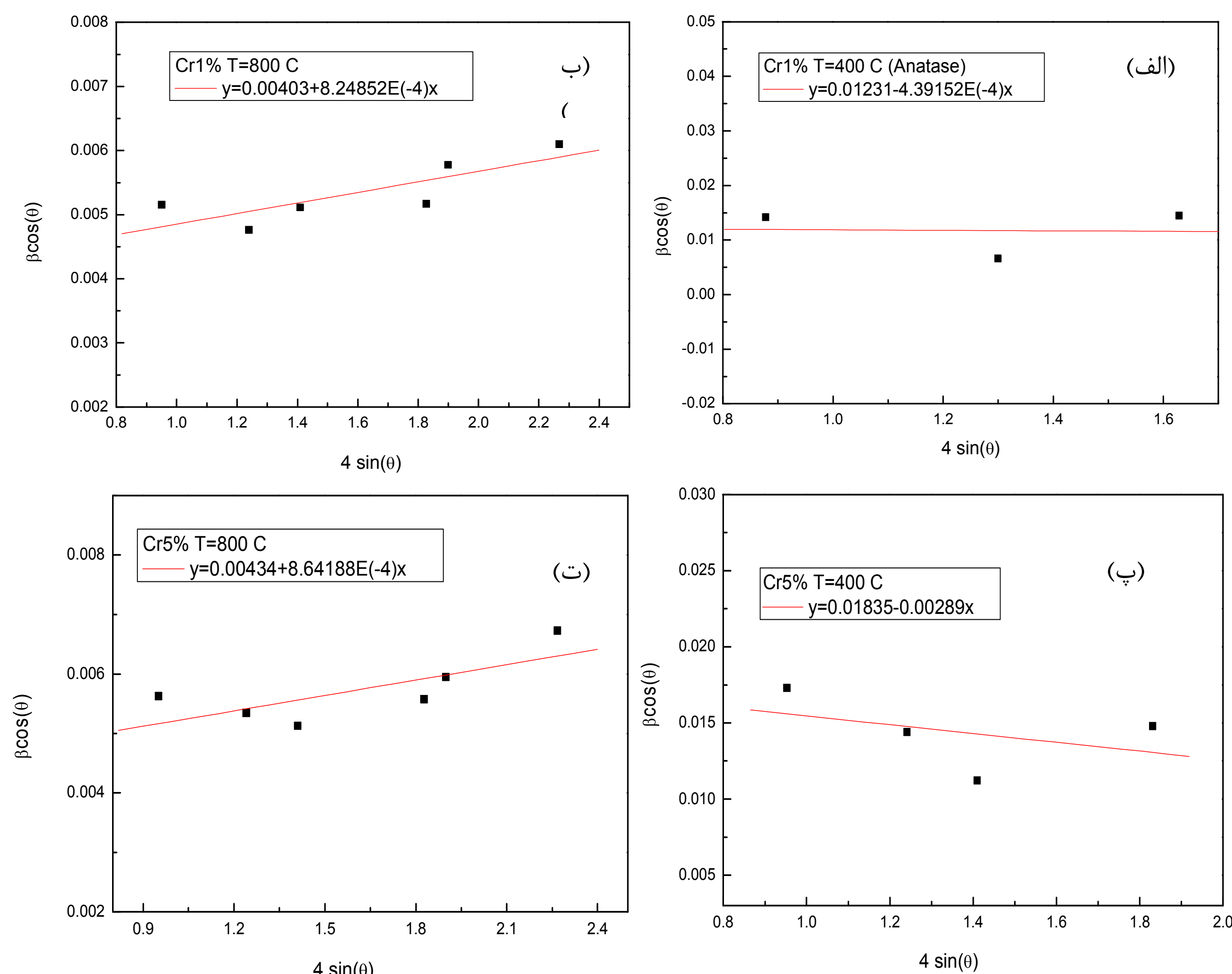
که λ طول موج پرتو X و β_D تمام پهنا در نیم شدت بیشینه است. محاسبات نشان می‌دهد که اندازه میانگین نانوذرات با افزایش دمای بازپخت از ۴۰۰ تا ۸۰۰ ^oC از ۱۴/۰۵۳ تا ۲۷/۲۷ نانومتر در نمونه ۱٪ کروم و از ۱۰/۲۸ تا ۲۵/۴۹ نانومتر در نمونه ۵٪ کروم افزایش می‌یابد.

پهن‌شدگی قله پراش پرتو X در معادله شرر، فقط به محدودیت در اندازه بلورک نانوذرات نسبت داده می‌شود، در حالیکه در روش ویلیامسون- هال برای محاسبه اندازه بلورک‌ها، هم اثر پهن شدگی قله پراش به دلیل محدود بودن اندازه ذرات و هم پهن شدگی به علت نقص‌های بلوری مورد توجه قرار می‌گیرد [۹]. در این روش پهن شدگی‌های حاصل از محدودیت اندازه و نقص بلوری مستقل از هم در نظر گرفته می‌شوند، بنابراین داریم

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D cos\theta} + 4\,\varepsilon\, tan\theta \qquad (2)$$

در این معادله که با نام معادله تغییر شکل یکنواخت (UDM) شناخته می‌شود، کرنش به صورت یکنواخت فرض شده است.

اندازه بلورک از عرض از مبدأ برازش خطی مقادیر $\beta_{hkl}\cos\theta$ نسبت به $4\varepsilon\sin\theta$ و کرنش (ε) با محاسبه شیب خط برازش شده، به دست می‌آید. شکل ۲ نمودارهای برازش شده برای نمونه‌های با ناخالصی ۱ و ۵٪ که در دماهای ۴۰۰ و ۸۰۰ ^oC بازپخت شده‌اند را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از محاسبات نمودار UDM در جدول ۲ آورده شده است.



شکل ۲ نمودارهای برازش شده به روش ویلیامسون-هال برای نمونه‌های TiO_2 (الف) ۱٪ کروم در دمای ۴۰۰ ^oC، (ب) ۱٪ کروم در دمای ۸۰۰ ^oC، (پ) ۵٪ کروم در دمای ۴۰۰ ^oC، (ت) ۵٪ کروم در دمای ۸۰۰ ^oC.

جدول ۲ اندازه ذرات و کرنش شبکه نانوذرات $Cr:TiO_2$

نسبت مولی (Cr/Ti)%	دمای بازپخت (°C)	مدل شرر اندازه بلورک (nm)	مدل ویلیامسون-هال اندازه بلورک (nm)	مدل ویلیامسون-هال کرنش (٪)
۱	۴۰۰	۱۴٫۰۵	۱۱٫۷۶	-۰٫۰۴۳۹
۱	۶۰۰	۱۹٫۶۸	۲۲٫۶۶	۰٫۰۶۱۲
۱	۸۰۰	۲۷٫۲۸	۳۵٫۹۳	۰٫۰۸۲۴
۵	۴۰۰	۱۰٫۲۸	۷٫۸۹	-۰٫۲۸۹۰
۵	۶۰۰	۱۳٫۰۲	۱۱٫۴۱	-۰٫۱۱۲۰
۵	۸۰۰	۲۵٫۴۹	۳۳٫۳۷	۰٫۰۸۶۴

شیب منفی در شکل‌های ۲ الف و پ نمایانگر این است که سیستم دستخوش کرنش تراکمی است. با افزایش دمای بازپخت و غلبه فاز روتیل در نمونه‌ها، کرنش شبکه افزایش یافته و مثبت می‌شود که نشان می‌دهد که سیستم زیر کرنش کششی قرار گرفته است [۱۰، ۱۱].

تصاویر TEM نمونه‌های با ناخالصی۱ و ۵٪ که در دماهای ۴۰۰ و ۸۰۰°C بازپخت شده‌اند در شکل ۳ نشان داده شده است. با افزایش دمای بازپخت، اندازه ذرات افزایش می‌یابد. افزایش اندازه ذرات می‌تواند به طور مستقیم با تشکیل فاز روتیل در رابطه باشد [۱۲] که نتایج XRD نمونه‌ها (شکل ۱) نیز آن را تأیید می‌کند. پژوهشگران نشان دادند که با تشکیل بلورهای روتیل در نمونه‌های دی‌اکسید تیتانیوم، اندازه ذرات روتیل به طور ناگهانی افزایش می‌یابد که این افزایش در دمای بازپخت ۷۵۰°C، تا حدود ۸۰nm بوده است [۱۳]. از طرف دیگر با توجه به نتایج برآمده از تحلیل طیف پراش پرتو X در دمای بازپخت ۸۰۰°C، با افزایش ناخالصی کروم اندازه ذرات کاهش می‌یابد. این موضوع نشان می‌دهد که سینتیک رشد ذرات طی بازپخت در این دما با افزایش غلظت کروم کاهش می‌یابد. از آن‌جا که در رشد نانوذرات احتمالاً فرآیندهای سطح غالب است، در نتیجه حضور کروم انرژی آزاد سطحی و درپی آن نیروی پیش‌برنده ترمودینامیکی برای رشد ذرات را کاهش می‌دهد [۱۴].

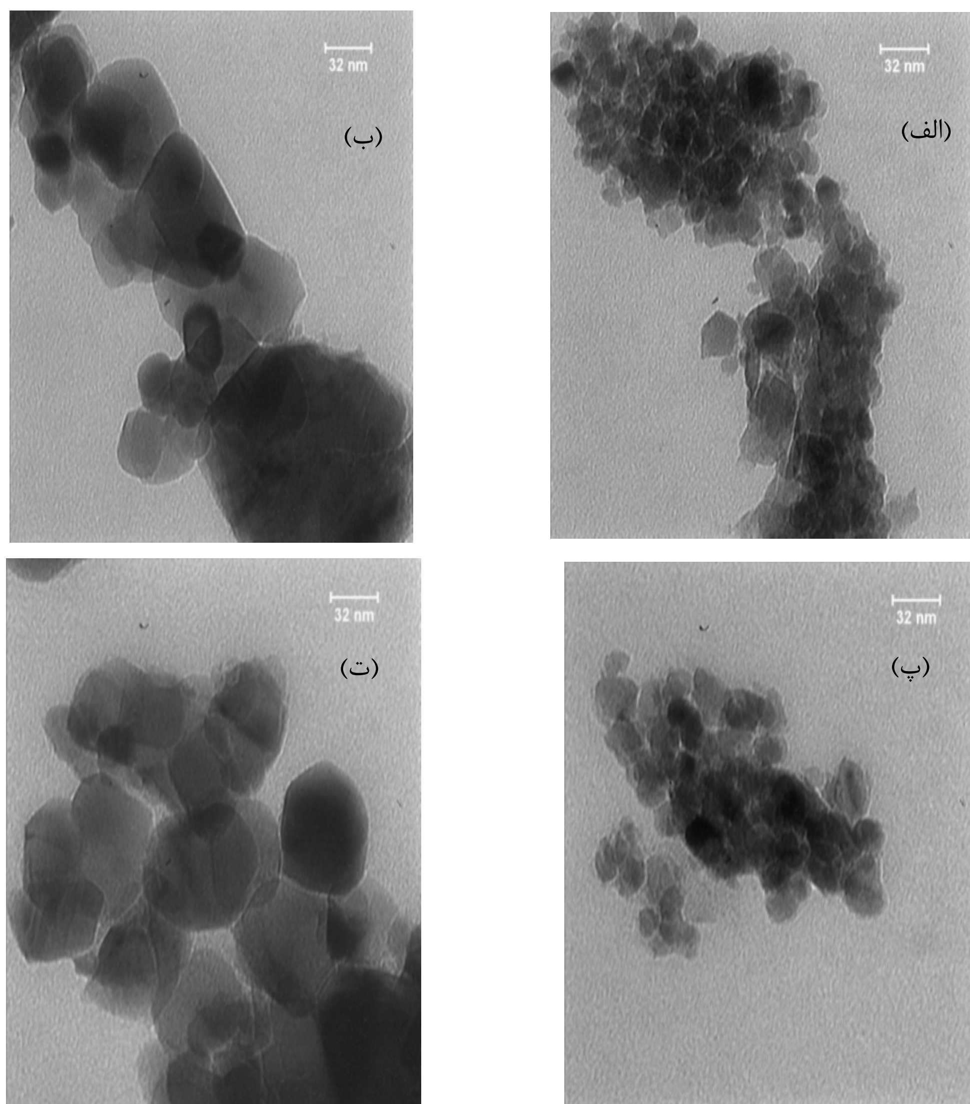
بررسی ویژگی‌های اپتیکی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آلاییده به کروم با استفاده از تحلیل طیف بازتاب پخشی برآمده از تبدیل ریاضی داده‌های بازتاب پخشی و مقایسه داده‌های تبدیل یافته برای طول موج‌های متفاوت انجام شد. یکی از مفیدترین تبدیل‌های داده‌های بازتاب پخشی توسط نظریه کوبلکا-مانک ارائه گردیده است. این نظریه هنگامی قابل استفاده است که ابعاد ذرات مورد بررسی قابل مقایسه یا کوچکتر از طول موج نور فرودی باشند. در این حالت از بازتاب پخشی، دیگر مشارکت بازتاب، شکست و پراش (یعنی پراکندگی) مجزا نیستند.

در این نظریه فرض می‌شود که یک لایه از مخلوط ذرات با ضخامت du در جهت عمود بر سطح، مورد تابش قرار گیرد، شار پخشی رو به پایین i، توسط جذب با عامل $kidu$ همچنین با یک مقدار $sidu$ توسط پراکندگی، کاهش می‌یابد که مقادیر k و s ضرایب جذب و پراکندگی هستند. در پاسخ معادله دیفرانسیلی این نظریه، بازتاب R برحسب تابعی از بازتاب در پس زمینه زیر لایه، ضخامت لایه، k و s بیان می‌شود. در حالت حدی نمونه‌های بی‌نهایت ضخیم، ضخامت هیچ تأثیری در مقدار R ندارد. در این حالت معادله کوبلکا-مانک در هر طول موجی به صورت زیر درمی‌آید

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \qquad (۵)$$

که R_∞ بازتاب نمونه مورد بررسی نسبت به یک ماده مرجع ($R_\infty = \frac{R_{sample}}{R_{splectron}}$) است و $F(R_\infty)$ تابع کوبلکا-مانک تخفیف یافته نامیده می‌شود.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.221]



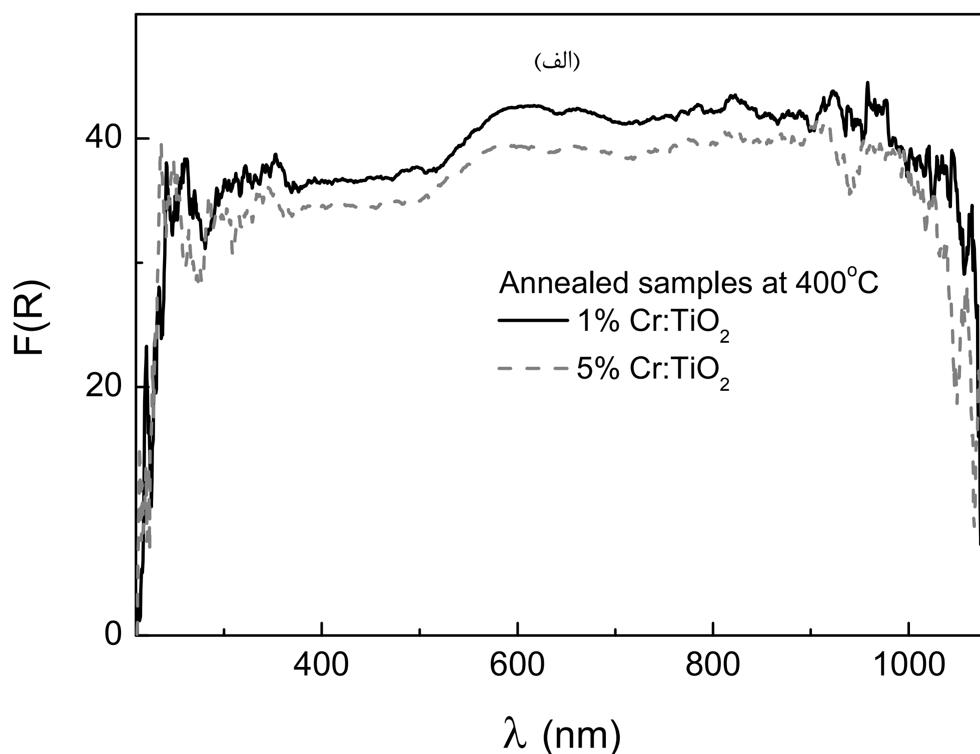
شکل ۳ تصاویر TEM نمونه‌های TiO_2 با ۱٪ کروم بازپخت شده در الف) ^oC ۴۰۰ و ب) ^oC۸۰۰ و با ۵٪ کروم در دمای بازپخت پ) ^oC ۴۰۰ و ت) ^oC۸۰۰.

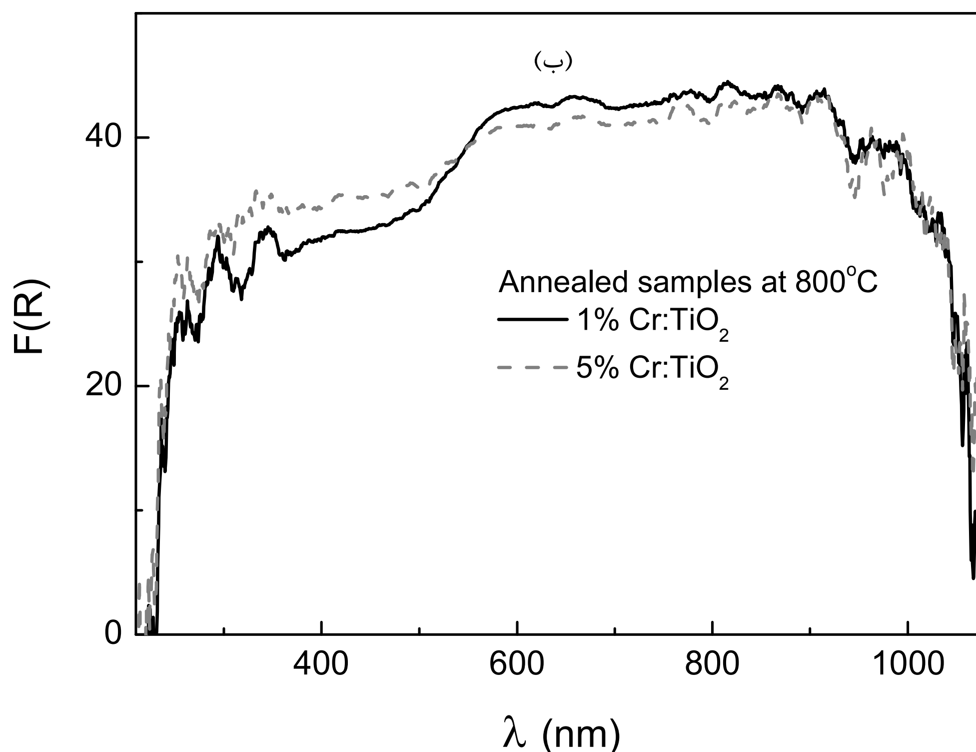
تابع کوبلکا-مانک دی‌اکسید تیتانیوم آلاییده با کروم در غلظت‌های ۱ و ۵٪ و در دمای بازپخت ۴۰۰ و ^oC۸۰۰، با استفاده از طیف‌سنجی بازتاب پخشی در شکل ۴ نمایش داده شده است. تأثیر کروم بر طیف جذبی دی‌اکسید تیتانیوم به صورت افزایش جذب دیده می‌شود. در واقع در کنار قله جذبی مربوط به TiO_2 تا حدود nm ۴۰۰، جذب از ۴۰۰ تا nm ۱۰۰۰ نیز به طور محسوسی افزایش می‌یابد.

بررسی نتایج طیف جذبی نانوذرات TiO_2 آناتاز آلاییده با کروم که به روش گرمابی سنتز شده‌اند، [۷، ۱۶،۱۵]، نشان می‌دهد که قله جداگانه‌ای در ناحیه ۶۰۰ تاnm ۸۰۰ دیده می‌شود که به گذار d-d $^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g}$ یون‌های کروم نسبت داده شده است. این قله در طیف‌سنجی Cr_2O_3 نیز دیده شده است.

طیف جذبی نمونه‌های مورد بررسی در این پژوهش از نظر افزایش جذب در ناحیه مرئی مشابه طیف جذبی گزارش شده توسط دیگران [۱۸،۱۷] برای نانوذرات اکسید تیتانیوم آلاییده با کروم که به روش سل-ژل تهیه شدند است، با این تفاوت که در این پژوهش، دماهای بازپخت متفاوت و بالاتر برای سنتز نمونه‌ها به کار گرفته شده و بنابراین افزایش جذب و افزایش گستره جذب در مقایسه با پژوهش‌های یاد شده مشهود است.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.221]





شکل ۴ تابع کوبلکا-مانک دی‌اکسید تیتانیوم آلاییده با ۱ و ۵٪ کروم در دمای بازپخت الف) ۴۰۰ ^{o}C و ب) ۸۰۰^{o}C.

دیده شده است که هنگامی که کروم درون شبکه دی‌اکسید تیتانیوم جای می‌گیرد، جذب در ناحیه ۴۰۰ تا ۶۰۰nm به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. از آنجا که در این پژوهش، نانوذرات آلاییده به کروم در دمای بازپخت بالا سنتز

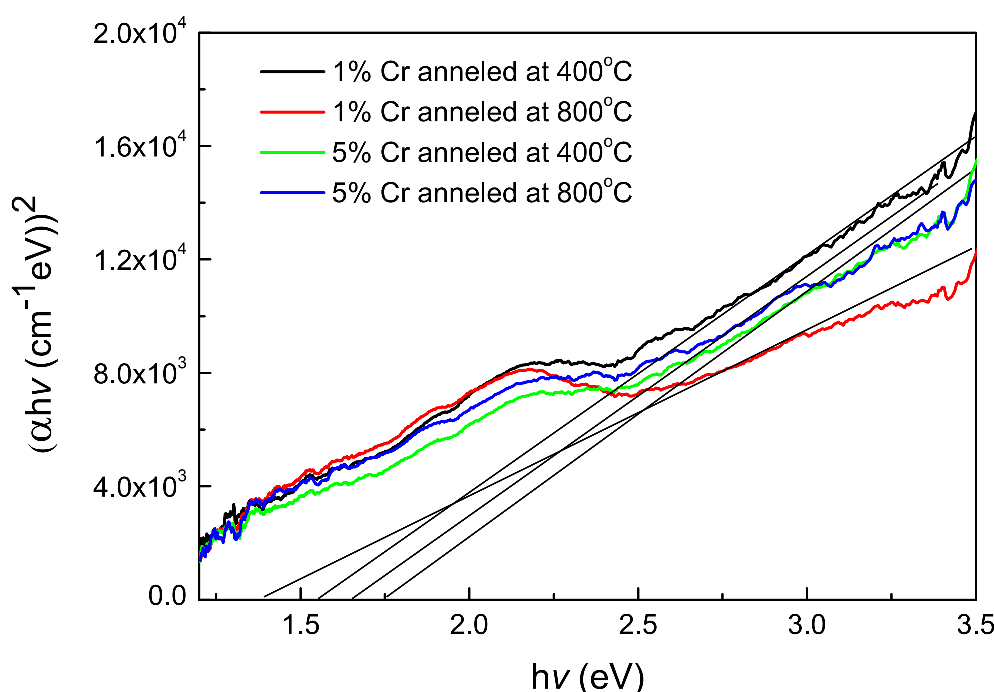
[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.221]

شده‌اند، دمای بالا می‌تواند منجر به نفوذ یون‌های کروم از سطح به درون حجم نانوذرات شود. علاوه بر این، هنگامی که اندازه نانوذرات کاهش می‌یابد، نسبت سطح به حجم افزایش می‌یابد که منجر به افزایش یون‌های کروم در حالت‌های سطحی می‌شود. با بررسی طیف‌های XRD و تصاویر TEM می‌توان دریافت که نمونه‌های بازپخت شده در دمای ۸۰۰°C شامل نانوذرات روتیل هستند و اندازه این ذرات نسبت به نانوذرات فاز آناتاز بزرگتر است، بنابراین هم نسبت سطح به حجم ذرات و هم میزان حضور یون‌های کروم در سطح کاهش می‌یابد و نفوذ کروم به درون حجم نانوذرات افزایش می‌یابد.

تأثیر آلایش بر ویژگی‌های اپتیکی TiO_2 آشکارا به صورت افزایش لبه جذب به ناحیه مرئی مشاهده می‌شود. جابه‌جایی دیده شده لبه جذب به ناحیه مرئی با افزایش غلظت ناخالصی کروم با تغییرات رنگ نمونه‌ها از زرد به قهوای تیره همخوانی دارد.

گاف انرژی با استفاده از نمودار تاک، یعنی از رسم تغییرات $(F(R)h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ به دست می‌آید که در شکل ۵ نشان داده شده است. نمودار تاک پیچیدگی‌های ساختار گاف نواری را نشان می‌دهد که در آن در کنار قله گاف انرژی، گذارهای دیگر نیز وجود دارند که احتمالاً به دلیل ترازهای انرژی ناخالصی ایجاد شده‌اند، البته انرژی گاف اپتیکی در نمونه‌های آلایش شده به کمتر از ۲٫۵eV کاهش می‌یابد. نوار ظرفیت در دی‌اکسید تیتانیوم خالص از ترازهای O2p و نوار رسانش از Ti 3d ریشه می‌گیرد که منجر به گاف نواری حدود ۳٫۲eV می‌شود. بیشینه نوار ظرفیت برای TiO_2 خالص در حدود ۲٫۷eV زیر تراز فرمی گزارش شده است که بیشینه این نوار ظرفیت در اثر آلایش با یون‌های کروم به سمت تراز فرمی جابه‌جا می‌شود [۱۵].

به دلیل تفاوت‌های ساختاری آناتاز و روتیل که ویژگی‌های اپتیکی و الکتریکی متفاوتی را نتیجه می‌دهد، بسیاری از پژوهشگران پیشنهاد کرده‌اند که فاز آناتاز دی اکسید تیتانیوم از فاز روتیل برای تجزیه ترکیبات آلی بهتر است [۱۹-۲۱]. از طرفی، فاز روتیل جرم مؤثر بالاتری نسبت فاز به آناتاز دارد و این به معنی تحرک کمتر الکترون‌ها در روتیل است که به نوبه خود می‌تواند فرآیند بازترکیب زوج الکترون حفره نوری را کندتر کند و منجر به بهبود عملکرد فوتو کاتالیزوری شود [۲۲]. از آنجا که در این پژوهش افزایش جذب در ناحیه مرئی برای دی‌اکسید تیتانیوم آلاییده به کروم در فاز روتیل مشابه با فاز آناتاز است و بنا به دلایل بیان شده، می‌توان انتظار داشت که فاز روتیل نیز گزینه مناسبی برای کاربرد در فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری باشد.



شکل ۵ نمودار تاک برای محاسبه گاف انرژی نمونه‌های TiO_2 آلاییده با کروم.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.221]

با درنظر گرفتن فرآیند تهیه آسان و افزایش جذب اپتیکی در ناحیه مرئی طیف نوری، حتی غلظت پایین آلایش نیز می‌تواند احتمال بهبود فعالیت های فوتوکاتالیزوری TiO_2 برای نور مرئی را فراهم آورد و بنابراین $Cr:TiO_2$ می‌تواند به عنوان یک کاندیدای مناسب برای فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری به کار گرفته شود.

برداشت

با توجه به نتایج ملاحظه می‌شود که ناخالصی کروم می‌تواند تأثیر به‌سزایی در افزایش طیف جذبی در ناحیه مرئی داشته باشد و منجر به عملکرد بهتر این ذرات در کاربردهای فوتوکاتالیزوری شود. از طرفی، با بررسی طیف جذبی و نتایج آمده از طیف‌سنجی XRD مشخص شد که یون‌های کروم به داخل شبکه TiO_2 نفوذ کرده‌اند. از آنجا که در این کار، افزایش جذب در ناحیه مرئی برای دی اکسید تیتانیوم آلاییده به کروم در فاز روتیل مشابه با فاز آناتاز است و با توجه به اینکه فاز روتیل جرم مؤثر بالاتری نسبت به آناتاز دارد، فرآیند بازترکیب زوج الکترون حفره نوری کندتر می‌شود. بنابراین روتیل نیز می‌تواند گزینه مناسبی برای کاربرد در فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری باشد.

مراجع

[1] Yang H.G., Sun H.G., Qiao S.Z., Zou S.Z., Liu G., Smith G., Cheng G., Lu G.Q.,"*Anatase TiO_2 single crystals with a large percentage of reactive facets*", Nature 453 (2008) 638.

[2] He G.Q., Tilocca A., Dulub O., Selloni O., Diebold U., "*Local ordering and electronic signatures of submonolayer water on anatase TiO_2 (101)*", Nature materials 8/7 (2009) 585.

[3] Virkutyte J., Baruwatia B., Varma R.S., "*Visible light induced photobleaching of methylene blue over melamine-doped TiO_2 nanocatalyst*", Nanoscale 2 (2010) 1109.

[4] Matsumoto Y., Murakami Y., Shono Y., Hasegawa Y., Fukumura Y., Kawasaki M., Ahmet P., Chikyow T., Koshihara S.Y., Koinuma H., "*Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide*", Science 291 (2001) 854.

[5] Liang Y., Gan S., Chambers S., Altman E.I.," *Surface structure of anatase TiO_2 (001): Reconstruction, atomic steps, and domains*", Phys. Rev. B 63 (2001) 235402.

[6] Vargas X., Tauchert E., Marin J.-M., Restrepo G., Dillert G., Bahnemann G., "*Fe-doped titanium dioxide synthesized: Photocatalytic activity and mineralization study for azo dye*", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 243 (2012) 17.

[7] Ould-Chikh S., Proux O., Afanasiev P., Khrouz L., Hedhili M.N., Anjum D.H., Harb M., Geantet C., Basset J.M., Puzenat E., "*Photocatalysis with chromium-doped TiO_2 : bulk and surface doping*", Chem. Sus. Chem. (2013) 1.

[8] Khorrami G., Mousavi M., "*Effect of gelatin on structural properties of lead-free piezoelectric ($K_{0.5}Na_{0.5}$) NbO_3 nanopowders synthesized by a modified sol-gel route in gelatin media*", Iranian journal of Crystallography and Mineralogy, 25 (2017) 647-654.

[9] Wiliamson G.K., Hall W.H., "*X-ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram*", Acta Meatall 1 (1953) 22.

[10] Maurya A., Chauhan P., Mishra S.K., Srivastava R.K., "*Structural, optical and charge transport study of rutile TiO_2 nanocrystals at two calcination temperatures*", Journal of Alloys and Compound (2011) 8433.

[11] Prabu K.M., Perumal K.M., "*Micro strain and Morphological studies of anatase and rutile TiO_2 nanocrystals prepared via sol-gel and solvothermal method - A comparative study*", IJSRSET 1/4 (2015) 299.

[12] Zhang H., Banfield J.F., "*Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO_2*", J. Phys. Chem. B 104 (2000) 3481.

[13] Chen Q., Liu Q., Xin Q., Cheng X., "*TiO_2 nanobelts – Effect of calcination temperature on optical, photoelectrochemical and photocatalytic properties*", Electrochimica Acta 111 (2013) 284.

[14] Wu Q., Zheng Q., Krol R.,"*Creating oxygen vacancies as a novel strategy to form tetrahedrally coordinated Ti^{4+} in Fe/TiO_2 nanoparticles*", J. phys. Chem. C 116 (2012) 7219.

[15] Li R., Guoa R., He R.,"*The doping mechanism of Cr into TiO_2 and its influence on the photocatalytic performance*", Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 20037.

[16] Loan R., Long R., "*Optical properties of anatase and rutile TiO_2:Cr^{3+} powders*", VNU

[20] Mohamed S.M., El-Hagary M., Althoyaib S., "*Growth of undoped and Fe doped TiO_2 nanostructures and their optical and photocatalytic properties*", Appl. Phys. A 111 (2013) 1207.

[21] Shirpaei A., Malekfar R., "*Shift and broadening investigation of Raman active phonons of TiO2 nanocrystallites at high temperatures*", Iranian journal of Crystallography and Mineralogy, 17 (2009) 472-463.

[22] Tian B., Li C., Zhang J., *One-step preparation, characterization and visible-light photocatalytic activity of Cr-doped TiO2 with anatase and rutile bicrystalline phases*", Chemical Engineering Journal 191 (2012) 402.

Journal of Science: Mathematics-Physics 30 (2014) 59.

[17] Yadav R., Kolekar T.V., Barge A.S., Thorat N.D., Delekar S.D., Kim S.D., Kim B.J., Kim B.J., *Enhanced visible light photocatalytic activity of Cr^{3+}-doped anatase TiO_2 nanoparticles synthesized by sol–gel method*", J Mater Sci: Mater Electron (2015).

[18] Bae S.W., Borse P.H., Hong P.H., Jang J.S., Lee J.S., Jeong J.S., Hong T.E., Yoon J.H., Jin J.S., Kim J.S., "*Photophysical properties of nanosized metal-doped TiO_2 photocatalyst working under visible light*", Journal of the Korean Physical Society 51 (2007) S22.

[19] Diebold U., "*The surface science of titanium dioxide*", Surface Science Reports 48 (2003) 53.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.221]